

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11694
C08G 64/34		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. März 1999 (11.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02368		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. August 1998 (14.08.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 37 547.2 28. August 1997 (28.08.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH [DE/DE]; D-06258 Schkopau (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ROM, Christel [DE/DE]; Reideburger Strasse 88a, D-06116 Halle (DE). SCHIMMEL, Karl-Heinz [DE/DE]; Zwintschönaer Strasse 53a, D-06116 Halle (DE). WAGENKNECHT, Erika [DE/DE]; Kreuzotterweg 13, D-06116 Halle (DE). KOGUT, Sylvia [DE/DE]; Fritz-Hofmann-Weg 45, D-06217 Merseburg (DE).		

(54) Title: CATALYST SYSTEM FOR PRODUCING POLYALKYLENE CARBONATES

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM ZUR HERSTELLUNG VON POLYALKYLENCARBONATEN

(57) Abstract

The invention relates to a catalyst system consisting of at least two dicarboxylic acids which can be aliphatic, aromatic or a mixture of the two and which can be combined using a divalent inorganic zinc salt. The inventive catalyst system can be used in the co-, ter-, and block-polymerisation of one or several epoxides with carbon dioxide in a continuous or batch operation to achieve higher yields, especially for commercial use. The resulting polymers are free from by-products to a large extent and are 99 % pure.

(57) Zusammenfassung

Durch den Einsatz des Katalysatorsystems, bestehend aus mindestens zwei Dicarbonsäuren, die aliphatisch oder aromatisch oder ein Gemisch derselben sein können und mit einem zweiwertigen anorganischen Zinksalz in Verbindung gebracht werden, können bei der Co-, Ter- und Blockcopolymerisation von einem oder mehreren Epoxiden mit Kohlendioxid in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Fahreweise höhere, für einen kommerziellen Einsatz sinnvolle, Umsätze erreicht werden. Die entstehenden Polymere sind weitgehend frei von Nebenprodukten und weisen einen Reinheitsgrad von 99 % auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Katalysatorsystem zur Herstellung von Polyalkylenkarbonaten

Die Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Herstellung von Polyalkylenkarbonaten durch Co-, Ter- und Blockcopolymerisation von Epoxiden mit Kohlendioxid.

Es ist bekannt, daß Kohlendioxid durch anionische Polymerisation mit Epoxiden zu Kohlensäureestergruppen enthaltenden Polymeren umgesetzt werden kann. Diese Polymere sind als Polyalkylenkarbonate oder auch als aliphatische Polycarbonate bekannt.

S. Inoue et al. beschrieben bereits im Jahre 1969 (Polymer Letters Vol. 7 , S. 287-292) diese Polymerisationsreaktion. Als Katalysator wurden mit Wasser umgesetzte Zink- und Aluminiumalkyle verwendet.

In US 3 585 168 , US 3 900 424 und US 3 953 383 wurden ebenfalls diese Katalysatorsysteme verwendet.

Weitere Katalysatorvarianten sind Zinnverbindungen, die in EP 0 228 037 beschrieben werden.

Des weiteren sind Diethylzink/Phenolsysteme bekannt, die von Inoue et al. (Macromolekules, 4, 658, 1971; Macromolecules, 169, 69, 1973) ebenfalls untersucht wurden.

Von Soga et al. (Macrom. Chem. 178, 893, 1978) wurden Acetate der Übergangsmetalle Chrom, Kobalt, Zink, Nickel, Zinn und Magnesium als Katalysator für die Copolymerisation von Epoxiden und Kohlendioxid verwendet.

Die oben genannten Katalysatorsysteme weisen erhebliche Nachteile auf. Bei Verwendung von Diethylzink sind beispielsweise aufgrund seiner extremen Luft- und Wasserempfindlichkeit aufwendige Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Die Katalysatoreffektivitäten liegen bei max. 2 bis 10 g Polymer/g Katalysator. Für akzeptable Umsätze sind verhältnismäßig große Mengen an Katalysator für die Re-

aktion erforderlich, die dann wiederum mit hohem Aufwand aus der Reaktionsmis-
schung entfernt werden müssen.

Soga et al. beschrieben auch Zinkcarboxylate, hergestellt aus Zinkoxid und ver-
schiedenen Dicarbonsäuren mit und ohne unterstützende inerte Metalloxide, als
hocheffektiv für die Copolymerisation von Epoxiden und Kohlendioxid. Für die
Synthese dieses Katalysatorsystems wurden eine Reihe von Dicarbonsäuren gete-
stet. Als prinzipiell geeignet erwiesen sich nur Adipinsäure und Glutarsäure, wobei
die erzielten Aktivitäten nur wenig höher waren als bei den zuvor genannten Sy-
stemen.

In US 5 026 676 wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Zinkcarb-
oxylaten für die Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlendioxid beschrieben. Es
wurde eine Katalysatoraktivität von ca. 22 Gramm Produkt pro Gramm eingesetz-
ten Katalysator erzielt. Für einen kommerziell sinnvollen Einsatz ist dieser Umsatz
jedoch noch nicht ausreichend. Außerdem werden mit den genannten Katalysator-
systemen noch zu viele Nebenprodukte, wie zum Beispiel das cyclische Monomere
erzeugt. Dieses cyclische Monomere übt einen negativen Einfluß auf die Produkt-
eigenschaften aus. Es erniedrigt zum Beispiel gravierend den Glaspunkt des Po-
lyalkylencarbonates und verändert somit bestimmte Verarbeitungseigenschaften
und damit nachteilig auch Anwendungsmöglichkeiten.

Ziel der Erfindung ist es, ein Katalysatorsystem für die Co-, Ter- und Blockcopolym-
erisation von einem oder mehreren Epoxiden mit Kohlendioxid zu finden, das die
genannten Nachteile nicht aufweist.

Aufgabe der Erfindung ist es, das Katalysatorsystem so multifunktionell zu gestal-
ten, daß es für die Durchführung einer Copolymerisation, einer Terpolymerisation
als auch für eine Blockcopolymerisation von einem oder mehreren Epoxiden mit
Kohlendioxid geeignet ist.

Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, ein geeignetes Verfahren für die Herstellung dieses Katalysatorsystems zu entwickeln, so daß eine hohe Aktivität des Katalysators und damit wirtschaftlich sinnvolle Polymerumsätze mit hoher Produktreinheit und interessantem Eigenschaftsprofil für vielfältige Applikationsmöglichkeiten erreichbar werden.

Überraschenderweise führt das erfindungsgemäße Katalysatorsystem, bestehend aus einer anorganischen Zinkverbindung, die mit einem Gemisch aus mindestens zwei Dicarbonsäuren in Kontakt gebracht wird, zu überdurchschnittlich hohen Ausbeuten an Polymeren mit excellentem Reinheitsgrad.

Bei den Zinkverbindungen kommen zum Beispiel Zinkcarbonat, Zinkhydroxycarbonat, Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinksulfat und andere zweiwertige Zinkverbindungen in Betracht. Vorzugsweise werden Zinkhydroxycarbonat, Zinkoxid und Zinkhydroxid verwendet.

Das Dicarbonsäuregemisch besteht aus mindestens zwei Dicarbonsäuren, die aliphatisch oder aromatisch oder auch als Gemisch derselben vorliegen können. Die Dicarbonsäuren können in jedem Verhältnis miteinander gemischt werden, vorzugsweise sind Dreierkombinationen anzuwenden.

Insbesondere kommen die aliphatischen Dicarbonsäuren von C₂ -C₁₀ und die aromatischen Dicarbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure, vorzugsweise Isophthal-säure in Betracht. In geringen Mengen ist auch Mellitsäure vorteilhaft. Einen besonderen Effekt bezüglich der resultierenden Produkteigenschaften kann man auch durch Zugabe von geringen Mengen Monocarbonsäuren erzielen. Vorzugsweise können dafür Monocarbonsäuren von C₁ -C₁₀, insbesondere die mit ungerader C-Zahl verwendet werden.

Herstellung des Katalysators

In Anwesenheit eines aprotischen Lösungsmittels werden in einem Dreihalskolben eine Mischung aus Zinkoxid (> 99 %) oder einer anderen oben genannten Zinkverbindung mit einer Mischung von mindestens zwei fein vermahlenen (< 15 µm) Dicarbonsäuren, wobei der Molenbruch der Zinkverbindung in dieser Mischung stets

< 0,5 betragen muß, vorgelegt. Die flüssigen Monocarbonsäuren werden über einen Tropftrichter langsam hinzugegeben. Das verwendete Lösungsmittel sollte mit Wasser ein Azeotrop bilden bzw. mit diesem nicht mischbar sein, da das entstehende Reaktionswasser abgeführt werden muß.

Der Dreihalskolben wird mit Rührer, Rückflußkühlung , Wasserabscheider und Gaseintragsventil ausgestattet. Anschließend wird der Gasraum mehrmals mit Stickstoff gespült. Die Reaktionsmischung wird 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wird die Temperatur auf 53 °C erhöht und unter intensivem Rühren etwa 3 Stunden gehalten.

Es ist auch möglich, die Reaktion, ebenfalls unter starkem Rühren, etwa 7 Stunden bei 25 °C durchzuführen. Je nach Zusammensetzung des Dicarbonsäuregemisches sind Reaktionstemperaturen zwischen 15 °C und 80 °C und Reaktionszeiten bis zu 10 Stunden möglich.

Nach der Reaktionszeit, gegebenenfalls nach dem Abkühlen, wird der Feststoff abfiltriert und im Trockenschrank unter Vakuum bei 120 °C 12 Stunden getrocknet. Das Produkt ist ein feines weißes Pulver und kann in fest verschlossenen Gefäßen längere Zeit gelagert werden. Nach längerer Lagerzeit ist es empfehlenswert, den Katalysator vor der Anwendung im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C nochmals 5 Stunden zu temperieren.

Um die Wirksamkeit des Katalysators zu testen, kann folgendermaßen verfahren werden.

In einem mit Kohlendioxid mehrfach gespülten Druckreaktor werden der Katalysator und ein geeignetes Lösungsmittel, in dem sich vorteilhafterweise das entstehende Polymere löst, vorgelegt. Der feste Katalysator kann dabei als Suspension mit dem Lösungsmittel beispielsweise über eine Schleuse dosiert werden, oder er wird über eine Dosieröffnung trocken vor dem Lösungsmittel eingefüllt. Anschließend erfolgt das Chargieren des Epoxids. Als letztes wird das Reaktionsgemisch mit Kohlendioxid unter Rühren 30 Minuten gesättigt. Dann wird das Reaktionsge-

misch schnell auf die entsprechende Polymerisationstemperatur gebracht. Gegebenenfalls muß während der Reaktion Kohlendioxid nachdosiert werden. Nach erfolgter Reaktion wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und entspannt, der Katalysator wird mechanisch abgetrennt oder durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Das entstandene Polymere wird mit einem geeigneten Fällmittel, z.B. Ethanol feinteilig ausgefällt und getrocknet. Der Gehalt an Restlösemittel im Polymeren darf dabei 5 ppm nicht überschreiten.

Die Masse des entstandenen Polymeren wird durch Wägen bestimmt und bezogen auf die Masse des eingesetzten Katalysators als Aktivität Gramm Polymer pro Gramm Katalysator ausgedrückt.

Anhand von einigen Beispielen sollen die erzielten Ergebnisse deutlich gemacht werden.

Beispiel 1

Für die Herstellung des Katalysators wurden 0,45 mol Zinkhydroxid mit 0,4 mol Glutarsäure, 0,07 mol Bernsteinsäure und 0,01 mol Mellitsäure in Toluol intensiv vermischt und anschließend bei 60 °C 6 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abgesaugt und anschließend 12 Stunden bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Bei einem Einsatz von 16 g Katalysator auf 400 ml Propylenoxid, das mit CO₂ bei einem Druck von 36 bar und 72 °C polymerisiert wurde, sind 460 g Polymer mit einer Reinheit von 99 % erhalten worden. Das entspricht einer Katalysatoraktivität von 28,75 g Polymer pro 1 g Katalysator.

Beispiel 2

0,5 mol Zinkoxid wurden mit 0,3 mol Adipinsäure und 0,3 mol Glutarsäure zur Reaktion gebracht. Als Lösungsmittel wurde Methylenechlorid verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Aufgearbeitet wurde der Katalysator wie schon in Beispiel 1 beschrieben.

Für die Copolymerisation von 80 ml Propylenoxid mit Kohlendioxid wurden 3,5 g Katalysator verwendet. Der Umsatz bezogen auf das eingesetzte Propylenoxid betrug 81 %. Damit ergibt sich eine Katalysatoraktivität von 27 g Polymer pro 1 g Katalysator.

Beispiel 3

In einem 10 l Druckreaktor wurden 70 g eines Katalysatorsystems, hergestellt durch Kochen unter Rückfluß in Toluol aus 0,5 mol Isophthalsäure, 0,1 mol Adipinsäure, 0,1 mol Bernsteinsäure, 0,3 mol Propionsäure und 0,9 mol Zinkoxid, eingesetzt.

6000 ml Methylenchlorid und 1500 ml Ethylenoxid wurden hinzugegeben und anschließend mit CO₂ 30 Minuten gesättigt. Die Reaktionsmischung wurde unter intensivem Rühren 6 Stunden bei 60 °C gehalten. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde die Polymerlösung wie oben beschrieben aufgearbeitet. Es wurde ein Umsatz bezogen auf das Ethylenoxid von ca. 80 % erzielt. Das entspricht einer Katalysatoraktivität von 30 g Polymer pro 1 g Katalysator.

Beispiel 4

Ein Carbonsäuregemisch bestehend aus 0,2 mol Bernsteinsäure, 0,3 mol Adipinsäure und 0,1 mol Mellitsäure wurde mit Zinkhydroxycarbonat innig vermischt und in Toluol unter Rückfluß gekocht. Die Temperatur wurde bei 65 °C gehalten und die Reaktionsdauer betrug 6 Stunden. Der Katalysator wurde wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet.

Für die Polymerisation von 400 ml Ethylenoxid mit CO₂ wurden 19 g Katalysator eingesetzt. Es wurde ein Umsatz bezogen auf Ethylenoxid von 77 % erzielt. Das entspricht einer Katalysatoraktivität von 28,5 g Polymer pro 1 g Katalysator.

Beispiel 5

Zur Herstellung eines Katalysators, der für eine Terpolymerisation von Propylenoxid mit Ethylenoxid und Kohlendioxid verwendet wurde, kamen als Säuremischung 0,4 mol Glutarsäure, 0,1 mol Bernsteinsäure und 0,01 mol Propionsäure und als Zinkverbindung 0,45 mol Zinkoxid zum Einsatz. Die Säurekomponente und

das Zinkoxid wurden ca. 5 Stunden in Toluol unter Rückfluß gekocht, abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank 8 Stunden bei 130 °C getrocknet.

Für die Terpolymerisation von 150 ml Propylenoxid und 150 ml Ethylenoxid mit Kohlendioxid wurden 13,5 g Katalysator eingesetzt. Es wurden 382 g statistisch verteiltes Polymer erhalten. Das Polymer enthielt ca. 65 % Polyethylencarbonatanteile. Damit wurde eine Katalysatoraktivität von 28 g Polymer pro 1 g Katalysator erreicht.

Beispiel 6

Propylenoxid und Ethylenoxid wurden mit Kohlendioxid blockcopolymerisiert, wobei das Propylenoxid und 60 % des Katalysators, der dem des Beispiel 5 entsprach, vorgelegt wurde. Die Polymerisation wurde unter üblichen Bedingungen durchgeführt. Nach 3 Stunden wurde unter Druck das Ethylenoxid und der Rest des Katalysators in den Reaktor nachdosiert. Nach insgesamt 5,5 Stunden war die Reaktion beendet. Es wurden 360 g Polymeres erhalten. Bei einem Einsatz von insgesamt 12,5 g Katalysator entspricht dies einer Katalysatoraktivität von 28,8 g pro 1 g Polymer.

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem zur Herstellung von Polyalkylenkarbonaten durch Co-, Ter- und Blockcopolymerisation von einem oder mehreren Epoxiden mit Kohlendioxid in diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorgemisch aus mindestens zwei Dicarbonsäuren, die aliphatisch oder aromatisch oder auch als Gemisch derselben vorliegen können und einer anorganischen Zinkverbindung besteht, die miteinander in Verbindung gebracht werden, wobei die Dicarbonsäuren in jedem Verhältnis miteinander gemischt werden können und der Molenbruch der Zinkverbindung in dem Katalysatorsystem stets < 0,5 betragen muß.
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Dicarbonsäuren die C-Zahl von C₂ bis C₁₀ aufweisen und die aromatischen Dicarbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure oder vorzugsweise Isophthalsäure sind.
3. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Zinkverbindung Zinkcarbonat, Zinkhydroxycarbonat, Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinksulfat oder ein anderes zweiwertiges Zinksalz ist.
4. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß den Dicarbonsäuren Monocarbonsäuren der C-Zahlen C₁ bis C₁₀ beigemischt werden können.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / DE 98/2368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6: C08G 64/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6: C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4981948 A (HIDEMI KAWACHI ET AL), 1 January 1991 (01.01.91), column 1, line 48 - column 2, line 12; column 2, lines 60-61; column 4, lines 10-12; column 5, lines 14-16; column 9, lines 5-14 --	1-4
A	US 4943677 A (ANDRZEJ ROKICKI), 24 July 1990 (24.07.90), column 3, lines 21-27; column 4, lines 32-36 --	1-4
A	US 4783445 A (HSIANG-NING SUN), 8 November 1988 (08.11.88), abstract; column 3, lines 17-35 --	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January 1999 (18.01.99)Date of mailing of the international search report
11 February 1999 (11.02.99)Name and mailing address of the ISA/
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 98/02368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Polymer Journal, volume 13, Nr 14, 1981, Kazuo Soga et al, "Alternating Copolymerization of CO ₂ and Propylene Oxide with the Catalysts Prepared from Zn(OH) ₂ and Various Dicarboxylic Acids" page 407 - page 410 --	1-4
A	US 4960862 A (W. EAMON CARROLL ET AL), 2 October 1990 (02.10.90), column 2, line 53 - column 3, line 5 --	1-4
A	US 5026676 A (STEPHEN A. MOTIKA ET AL), 25 June 1991 (25.06.91) -- -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

01/12/98

International application No.

PCT/DE 98/02368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4981948 A	01/01/91	CA 1335499 A CN 1023809 B CN 1035556 B CN 1040375 A CN 1082064 A DE 68927577 D,T EP 0358326 A,B JP 2047134 A JP 2732475 B JP 2097525 A JP 2571269 B	09/05/95 16/02/94 06/08/97 14/03/90 16/02/94 05/06/97 14/03/90 16/02/90 30/03/98 10/04/90 16/01/97
US 4943677 A	24/07/90	NONE	
US 4783445 A	08/11/88	NONE	
US 4960862 A	02/10/90	EP 0393390 A JP 2292328 A	24/10/90 03/12/90
US 5026676 A	25/06/91	NONE	

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08G 64/34

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08G

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internauonalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4981948 A (HIDESHI KAWACHI ET AL), 1 Januar 1991 (01.01.91), column 1, line 48 - column 2, line 12; column 2, lines 60-61; column 4, lines 10-12; column 5, lines 14-16; column9, lines 5-14 --	1-4
A	US 4943677 A (ANDRZEJ ROKICKI), 24 Juli 1990 (24.07.90), column 3, lines 21-27; column 4, lines 32-36 --	1-4
A	US 4783445 A (HSIANG-NING SUN), 8 November 1988 (08.11.88), abstract; column 3, lines 17-35 --	1-4

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. Siehe Anhang Patentfamilie.

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch das die Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung liegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalichen Recherche

Absendedatum des internationalichen Recherchenberichts

11 02 1999

18 Januar 1999

Revolmachtiger Bediensteter



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentstraat 2
 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 ebo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Jack Hedlund

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 98/02368

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Polymer Journal, Band 13, Nr 4, 1981, Kazuo Soga et al, "Alternating Copolymerization of CO ₂ and Propylene Oxide with the Catalysts Prepared from Zn(OH) ₂ and Various Dicarboxylic Acids" Seite 407 - Seite 410 --	1-4
A	US 4960862 A (W. EAMON CARROLL ET AL), 2 Oktober 1990 (02.10.90), column 2, line 53 - column 3, line 5 --	1-4
A	US 5026676 A (STEPHEN A. MOTIKA ET AL), 25 Juni 1991 (25.06.91) -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

01/12/98

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/02368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4981948 A	01/01/91	CA 1335499 A CN 1023809 B CN 1035556 B CN 1040375 A CN 1082064 A DE 68927577 D, T EP 0358326 A,B JP 2047134 A JP 2732475 B JP 2097525 A JP 2571269 B	09/05/95 16/02/94 06/08/97 14/03/90 16/02/94 05/06/97 14/03/90 16/02/90 30/03/98 10/04/90 16/01/97
US 4943677 A	24/07/90	KEINE	
US 4783445 A	08/11/88	KEINE	
US 4960862 A	02/10/90	EP 0393390 A JP 2292328 A	24/10/90 03/12/90
US 5026676 A	25/06/91	KEINE	